日本国特許庁 JAPAN PATENT OFFICE

14.08.03

POT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 Date of Application:

2002年 8月22日

REC'D 0 3 OCT 2003

WIPO

出願番号 Application Number:

特願2002-242618

[ST. 10/C]:

[JP2002-242618]

出 願 人 Applicant(s):

三井金属鉱業株式会社

BEST AVAILABLE CODY

PRIORITY DOCUMEN I
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office 2003年 9月19日





【書類名】 特許願

【整理番号】 MS0617-P

【提出日】 平成14年 8月22日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C08L 63/00

H05K 01/03

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県上尾市鎌倉橋656-2 三井金属鉱業株式会社

銅箔事業本部 銅箔事業部内

【氏名】 佐藤 哲朗

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県上尾市鎌倉橋656-2 三井金属鉱業株式会社

銅箔事業本部 銅箔事業部内

【氏名】 長嶋 憲幸

【特許出願人】

【識別番号】 000006183

【氏名又は名称】 三井金属鉱業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100111774

【弁理士】

【氏名又は名称】 田中 大輔

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 079718

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書]

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 樹脂層付銅箔及びその樹脂層付銅箔を用いた多層プリント配線 板

【特許請求の範囲】

【請求項1】 銅箔の片面に樹脂層を備えた樹脂層付銅箔であって、前記樹脂層を構成する樹脂組成が以下の組成であることを特徴とする樹脂層付銅箔。

- ①エポキシ樹脂 20~70重量部
- ②分子中に架橋可能な官能基を有する高分子ポリマーおよびその架橋剤

5~30重量部

③化1に示す構造を備えた化合物 10~60重量部

【化1】

$$R - OH$$

nは、1以上の整数

【請求項2】 分子中に架橋可能な官能基を有する高分子ポリマーおよびその架橋剤は、溶剤に可溶なポリビニルアセタール樹脂、フェノキシ樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、カルボキシル基変性アクリロニトリルーブタジエン樹脂、芳香族ポリアミド樹脂ポリマーのいずれか1種類又は2種以上である請求項1に記載の樹脂層付銅箔。

【請求項3】請求項1又は請求項2に記載の樹脂層付銅箔を用いて得られる 多層プリント配線板。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】

樹脂層付銅箔及びその樹脂層付銅箔を用いた多層プリント配線板に関する。

[0002]

【従来の技術】

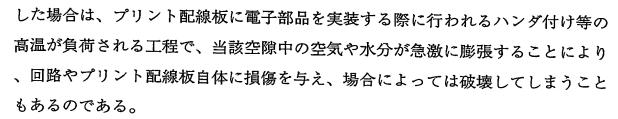
従来から多層プリント配線の製造に用いられる樹脂層付銅箔は、エポキシ樹脂を主成分としている場合が多く、これにより優れた電気特性、層間の絶縁信頼性を備えるものとなる。同時に、当該樹脂層付銅箔は、レーザー加工法によるバイアホール孔を形成することを前提とした場合のビルドアップ多層プリント配線板の材料として広く使用されてきた。

[0003]

樹脂層付銅箔を用いて、多層プリント配線板を製造する工程を端的に表現すれば、次のようになる。即ち、銅張積層板や多層プリント配線板の片面または両面に予め回路形成がなされた内層材に対し、更に樹脂層付銅箔を積層し、回路形成のためのエッチングプロセスを経て製造されるのである。このときに、より高密度回路を備えたプリント配線板を製造する場合には、内層材に貫通穴を設けて、これに銅メッキ等で層間の電気的導通を確保したIVH(インタースティシャルビアホール)基板と呼ばれる内層材を用いることも一般化している。

[0004]

そして、この貫通穴は、部品実装を行い最終製品となる前に何らかの方法で、 完全に充填しておく必要がある。単に、空隙としてプリント配線板の内部に残存



[0005]

この貫通穴を充填する方法としては、エポキシ樹脂等を主成分とした充填インクを印刷により塗布する方法や、加熱してのプレス条件を厳密に管理して樹脂層付銅箔の樹脂成分を貫通穴に流し込ませる方法により行われることが検討されてきた。

[0006]

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、これらの方法には、実操業上での種々の問題が生じていた。例えば、充填インクを印刷する方法においては、 250μ m径以下の微細な貫通穴の位置に合わせて印刷する場合には、微細孔への均一充填は一般的に考えても困難であり、しかも、印刷位置の位置あわせが非常に困難であとなるのである。従って、充填インクは、当該貫通穴の周辺に溢れ出す事になる。そのため、溢れだした充填インクを研磨により除去するための工程を設ける必要が生ずるため、トータル生産コストを上昇させることになるという問題があったのである。

[0007]

また、樹脂層付銅箔を用いて当該貫通孔を充填する方法では、単に樹脂層付銅箔を内層材の表面に張り合わせることにより、貫通孔内の充填を行うのであるから、位置合わせの問題は発生しないという利点がある。ところが、先の電子部品を実装する際に行われるハンダ付け等の高温付加が起こる工程で受ける熱衝撃で、貫通穴内に充填された樹脂の熱膨張及び収縮により、充填した樹脂層にクラックを生じる場合があり、改善が求められてきたのである。加えて、樹脂層付銅箔の樹脂により、貫通孔を充填した場合には、樹脂硬化時の収縮に伴い、貫通孔に対応する位置の張り合わせた樹脂層付銅箔の銅箔が貫通孔方向に向かって引っ張られ、窪み部を発生する場合がある。これにより、回路形成の際に、エッチングレジスト層を形成しても、窪み部でエッチングレジスト層が良好に密着しないた

め、窪み部でのエッチングレジスト層の剥離を起こすこともある。結果として、 窪み部の銅箔とエッチングレジストとの界面にエッチング液が浸透しやすくなり 、良好な回路形成が出来ないこととなるのである。従って、この点に関しても改 善が求められてきた。

[0008]

後者の充填技術においては、上述したような問題点があるものの、位置合わせの問題が発生しないという利点は捨て難い。従って、樹脂層付銅箔を用いて当該 貫通孔を充填する技術では、ハンダ付工程、部品の実装工程における熱衝撃で、 充填した樹脂層にクラックを生じず、表面銅箔の窪み部ができない樹脂層付銅箔 の提供が望まれてきた。

[0009]

【課題を解決するための手段】

そこで、本件発明者等は、鋭意研究の結果、本件発明に係る樹脂層付銅箔の樹脂層の構成樹脂に特殊な配合を採用することで、上述した問題解決が可能であることに想到したのである。以下、本件発明に関して説明する。

[0010]

請求項には、「銅箔の片面に樹脂層を備えた樹脂層付銅箔であって、前記樹脂層を構成する樹脂組成が以下の組成であることを特徴とする樹脂層付銅箔。」としている。そして、その樹脂組成とは、①エポキシ樹脂 20~70重量部、②分子中に架橋可能な官能基を有する高分子ポリマーおよびその架橋剤 5~30重量部、③化2に示す構造を備えた化合物 10~60重量部、のものである。

[0011]

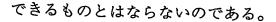
【化2】

$$R - Q$$

nは、1以上の整数

[0012]

以下、その組成物ごとに説明する。成分①の「エポキシ樹脂」とは、電気、電子産業用のプリント配線板に使用できるエポキシ樹脂であれば、特に限定することなく使用できる。例示するとビスフェノール型、ノボラック型、TBBA系臭素化エポキシ樹脂、グリシジルアミン型等である。このときのエポキシ樹脂としての配合量は、20~70重量部とすることが望ましい。下限値である20重量部未満の場合には、銅箔との密着性が低下するという問題を生ずる。これに対し、70重量部を越えて用いる場合には、組み合わせて用いる成分②、③の樹脂配合量が相対的に低下することになり、配合バランスが悪くなり、本件発明の目的である熱衝撃を受けた場合の膨張・収縮挙動を低減させることができず、実用化



[0013]

次に、成分②の「ポリマー成分」としては、溶剤に可溶なポリビニルアセタール樹脂、フェノキシ樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、カルボキシル基変性アクリロニトリルーブタジエン樹脂、芳香族ポリアミド樹脂ポリマーを使用する。これらの樹脂は、組み合わせて用いられる架橋剤と反応し、3次元構造をとることが必要となるから、分子内に架橋可能な官能基を有していることが前提となる。具体的には、アルコール性水酸基、カルボキシル基、フェノール性水酸基の何れか1種以上を含有していなければならないのである。

[0014]

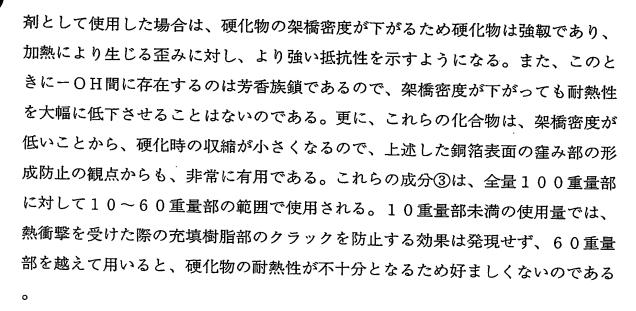
そして、組み合わせて用いられる「架橋剤」としては、ウレタン樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂等である。ポリマー成分と架橋剤との比率は実験的に決定されるものであるため、特に限定を要するものではなく、当業者であれば容易に定めうるものである。

[0015]

またポリマー成分および架橋剤ともに、単独成分でも2種類以上の成分を混合して使用しても何ら問題はない。これら化合物は樹脂層付銅箔に求められるプレス加工時の樹脂流れ量の制御やプレス後の積層体の端部からの樹脂粉末の発生を抑制するために必要となる場合もあるのである。このときにポリマー及び架橋剤の添加量が、総量100重量部に対して5重量部以下となると、加熱プレス時の樹脂流れ量が大きくなりすぎて制御が困難となり、同時にプレス後の積層体の端部からの樹脂粉末の発生が顕著となる。これに対して、30重量部を超えると、樹脂の流れ量が低くなりすぎるため、良好なプレス状態が実現できなくなるので実用的でないものとなるのである。

[0016]

成分③は、化2に示す構造を有する化合物であり、Rは、化2の[]中に示した基のいずれかである。即ち。これら化合物は、芳香族骨格を有し、エポキシ樹脂と反応する-OHを含有しており、エポキシ樹脂硬化剤として作用し、強固な樹脂硬化物となるように作用するのである。これら樹脂を、エポキシ樹脂硬化



[0017]

成分①、②、③に関して説明してきたが、先に述べた成分②のポリマー成分の 架橋剤としては、ウレタン樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂等を記載したが 、成分②のポリマー成分の架橋性官能基が、カルボキシル基やフェノール性水酸 基であれば、成分①のエポキシ樹脂が、これらの架橋性官能基と容易に反応し、 架橋剤となるので、特に他の架橋剤を使用する必要は無くなるのである。

[0018]

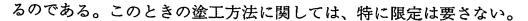
また成分①と成分②との硬化反応を、より円滑に進める為に、エポキシ樹脂の硬化促進剤が必要に応じて用いることも可能である。この硬化促進剤を具体的に例示列挙すると、トリフェニルフォスフィンに代表される燐系エポキシ樹脂硬化促進剤、3級アミン類、イミダゾール類、有機ヒドラジッド、尿素系等の窒素を含有したエポキシ樹脂硬化促進剤が挙げられる。

[0019]

更に、樹脂層付銅箔の樹脂表面の表面性の改良や、銅箔との密着性の改良を目的として、樹脂添加剤を使用することも可能である。具体的に例示すると消泡剤、レベリング剤、カップリング剤等である。

[0020]

上述してきた樹脂成分は、一般にメチルエチルケトン等の溶剤に溶解して、これを銅箔の表面に塗工し、加熱乾燥することにより樹脂層付銅箔を得る事が出来



[0021]

この樹脂層付銅箔を所定の内層材に積層プレスし、回路形成、レーザーによるパイアホールの形成等の必要な工程を経て、多層プリント配線板が得られるのである。上述の樹脂組成とすることで、プリント配線板のプレスプロセスにおいて、適度な樹脂の流動性を確保することができ、しかも、ビアホール等の小径の貫通孔の充填穴埋め性に優れるものとなるのである。また、硬化後に受ける熱衝撃による膨張・収縮に対する抵抗力が強いため、銅張積層板に加工後の表面銅箔の窪み部が少なく、同時に耐クラック性に優れるものとなるのである。

[0022]

【発明の実施の形態】

以下、実施形態を通じて、上述した発明をより詳細に説明する。

[0023]

第1実施形態: 本実施形態においては、公称厚さ18μmの電解銅箔の粗化面に樹脂層を設けた樹脂層付銅箔を製造した。

[0024]

まず最初に、樹脂層の形成に用いるエポキシ樹脂組成物を調整した。請求項に記載した成分①のエポキシ樹脂としてビスフェノールA型エポキシ樹脂である商品名エポミックR-140(三井化学社製)を40重量部、請求項に記載した成分③として、化3に示す構造を有する化合物(三井化学社製 ミレックスXLC-LL)を39重量部として混合した。

[0025]

【化3】

[0026]

そして、エポキシ樹脂硬化促進剤としてキュアゾール 2 P 4 M Z (四国化成社製) を 1 重量部となるように加えて、これをジメチルホルムアミドで溶解して、 固形分 5 0 w t %溶液とした。

[0027]

そして、ここに請求項に言う成分②に相当する「分子中に架橋可能な官能基を有する高分子ポリマーおよびその架橋剤」として、ポリビニルアセタール樹脂である商品名デンカブチラール5000A(電気化学工業社製)を17重量部、ウレタン樹脂である商品名コロネートAPステーブル(日本ポリウレタン工業社製)を3重量部を加えた。

[0028]

この段階での、樹脂組成は、エポキシ樹脂配合物が80重量部(固形分換算)、ポリビニルアセタール樹脂、ウレタン樹脂が、そして、トルエン:メタノール = 1:1の混合溶媒を用いて、全体の固形分が30重量%の樹脂組成物となるように調整した。

[0029]

上記樹脂組成物を、公称厚さ 18μ m電解銅箔の粗化面に塗布し、風乾後、130で5分間加熱し、半硬化状態の樹脂層を備えた樹脂層付銅箔を得た。このときの樹脂層の厚さは $100\sim105\mu$ mとした。

[0030]

また、上記樹脂層付銅箔を、所定の回路及びビアホールを形成した多層プリント配線板の内層材(4層のFR-4内層コア材)の両面に張り付けた。張り付ける際には、樹脂層付銅箔の樹脂層が、内層コア材の表面と接触するように積層配置して、圧力 $20 \text{ k g f}/\text{cm}^2$ 、温度 170 Co 2 時間のプレス成形を行い、樹脂層付銅箔の樹脂層を構成する樹脂でビアホール内を充填して、6層の銅箔層を備えた多層の銅張積層板を製造した。

[0031]

そして、当該6層の銅張積層板の外層銅箔をエッチングして、回路形成を行い 、ビアホール部の断面観察を光学顕微鏡を用いて行い、樹脂の充填状態を確認し た。その結果、ビアホール内には樹脂が均一に充填され、空隙が出来るなどの欠陥は観察されず、同時に銅箔部に顕著な窪みは見られず、10点平均で 1.5μ m程度の窪みに止まっていた。更に、当該エッチング後の基板を、260 Cの半田バス内に60 秒間浸漬して、半田耐熱性試験を行ったが、ビアホール部での膨れ、基板破壊は発生しなかった。

[0032]

第2実施形態: 本実施形態においては、基本的に第1実施形態と同様の方法で公称厚さ 18μ mの電解銅箔の粗化面に樹脂層を設けた樹脂層付銅箔を製造したのであるが、請求項に記載した成分③として、化3に示した構造を有する化合物に代えて、化4に示す構造を有する化合物を41重量部として混合した点が異なるのみである。但し、成分①のエポキシ樹脂は当量を合わせるために38重量部とした。従って、重複した説明を避けるため、化4の構造及び結果に関してのみ説明する。

[0033]

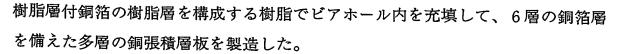
【化4】

[0034]

ここで得られた樹脂組成物を、公称厚さ 18μ m電解銅箔の粗化面に塗布し、 風乾後、130 \mathbb{C} で5分間加熱し、半硬化状態の樹脂層を備えた樹脂層付銅箔を 得た。このときの樹脂層の厚さは $100\sim105\mu$ mとした。

[0035]

また、上記樹脂層付銅箔を、所定の回路及びビアホールを形成した多層プリント配線板の内層材(4層のFR-4内層コア材)の両面に張り付けた。張り付ける際には、樹脂層付銅箔の樹脂層が、内層コア材の表面と接触するように積層配置して、圧力20kgf/cm²、温度170℃で2時間のプレス成形を行い、



[0036]

そして、当該6層の銅張積層板の外層銅箔をエッチングして、回路形成を行い、ビアホール部の断面観察を光学顕微鏡を用いて行い、樹脂の充填状態を確認した。その結果、ビアホール内には樹脂が均一に充填され、空隙が出来るなどの欠陥は観察されず、同時に銅箔部に顕著な窪みは見られず、10点平均で1.0 μ m程度の窪みに止まっていた。更に、当該エッチング後の基板を、260 ∇ の半田バス内に60秒間浸漬して、半田耐熱性試験を行ったが、ビアホール部での膨れ、基板破壊は発生しなかった。

[0037]

第3実施形態: 本実施形態においては、基本的に第1実施形態と同様の方法で公称厚さ 18μ mの電解銅箔の粗化面に樹脂層を設けた樹脂層付銅箔を製造したのであるが、請求項に記載した成分③として、化3に示した構造を有する化合物に代えて、化5に示す構造を有する化合物(三菱瓦斯化学社製 ニカノールP-100)を39重量部として混合した点が異なるのみである。但し、成分①のエポキシ樹脂は当量を合わせるために40重量部とした。従って、重複した説明を避けるため、化4の構造及び結果に関してのみ説明する。

[0038]

【化5】

[0039]

ここで得られた樹脂組成物を、公称厚さ 18μ m電解銅箔の粗化面に塗布し、 風乾後、 $130 \mathbb{C}$ で 5分間加熱し、半硬化状態の樹脂層を備えた樹脂層付銅箔を 得た。このときの樹脂層の厚さは $100 - 105 \mu$ mとした。

[0040]

また、上記樹脂層付銅箔を、所定の回路及びビアホールを形成した多層プリント配線板の内層材(4層のFR-4内層コア材)の両面に張り付けた。張り付ける際には、樹脂層付銅箔の樹脂層が、内層コア材の表面と接触するように積層配置して、圧力20kgf/cm²、温度170℃で2時間のプレス成形を行い、樹脂層付銅箔の樹脂層を構成する樹脂でビアホール内を充填して、6層の銅箔層を備えた多層の銅張積層板を製造した。

[0041]

そして、当該 6 層の銅張積層板の外層銅箔をエッチングして、回路形成を行い、ビアホール部の断面観察を光学顕微鏡を用いて行い、樹脂の充填状態を確認した。その結果、ビアホール内には樹脂が均一に充填され、空隙が出来るなどの欠陥は観察されず、同時に銅箔部に顕著な窪みは見られず、10点平均で2. 2μ m程度の窪みに止まっていた。更に、当該エッチング後の基板を、260 Cの半田バス内に60 秒間浸漬して、半田耐熱性試験を行ったが、ビアホール部での膨れ、基板破壊は発生しなかった。

[0042]

比較例: 本比較例においては、基本的に第1実施形態と同様の方法で、公称厚さ18 μ mの電解銅箔の粗化面に樹脂層を設けた樹脂層付銅箔を製造するにあたり、請求項に記載した成分③の代わりに、化6に示した構造を有する化合物であるフェノールノボラック樹脂(軟化点100℃)を26重量部として混合した点と、同時に成分①のエポキシ樹脂も当量を合わせるため53重量部とした点が異なる。

[0043]

【化6】



そして、得られた樹脂層付銅箔を、所定の回路及びビアホールを形成した多層プリント配線板の内層材(4層のFR-4内層コア材)の両面に張り付けた。張り付ける際には、樹脂層付銅箔の樹脂層が、内層コア材の表面と接触するように積層配置して、圧力20kgf/cm 2 、温度170℃で2時間のプレス成形を行い、樹脂層付銅箔の樹脂層を構成する樹脂でビアホール内を充填して、6層の銅箔層を備えた多層の銅張積層板を製造した。

[0045]

更に、当該 6 層の銅張積層板の外層銅箔をエッチングして、回路形成を行い、ビアホール部の断面観察を光学顕微鏡を用いて行い、樹脂の充填状態を確認した。その結果、ビアホール内には樹脂が均一に充填され、空隙が出来るなどの欠陥は観察されなかった。しかしながら、銅箔部の窪みを観察すると、10点平均で 5.6μ mの窪みとなっていた、また、当該エッチング後の基板を、260 $\mathbb C$ の 半田バス内に 60 秒間浸漬して、半田耐熱性試験を行ったが、ビアホール部で充填した樹脂にクラックが観察された。

[0046]

実施形態と比較例との対比: 以上に述べてきた第1実施形態~第3実施形態と、比較例とを対比することで明らかとなるように、樹脂の充填状態、銅箔の窪み部の状態、半田耐熱性試験における結果の点において、上述した各実施形態では不具合が発生しないのに対し、比較例の樹脂配合を採用すると当該不具合が発生するという、明らかな差異が見られるのである。従って、本件発明に係る樹脂層付銅箔を用いたプリント配線板は、半田耐熱性に優れ、安全に半田付け処理、リフロー半田処理等の高温負荷環境での品質安定性に優れるものとなることが分かるのである。

[0047]

【発明の効果】

本件発明に係る樹脂層付銅箔の樹脂層を上述の樹脂組成とすることで、銅張積層板のプレスプロセスにおいて、ビアホール等の小径の貫通孔の充填穴埋めに最適な樹脂の流動性を確保することができ、しかも、硬化後に受ける熱衝撃による

ページ: 14/E

膨張・収縮に対する抵抗力が強いため、銅張積層板に加工後のヒートショック時の耐クラック性に優れるものとなるのである。このような樹脂層付銅箔を用いることで、IVH基板の多層化が容易となり、生産歩留まりが著しく向上することとなる。



【要約】

【課題】樹脂層付銅箔を用いビアホール等を充填した場合に、ハンダ付工程等の 熱衝撃で、充填した樹脂層にクラックを生じない樹脂層付銅箔を提供する。

【解決手段】 銅箔の片面に樹脂層を備えた樹脂層付銅箔の、前記樹脂層を構成する樹脂組成を、①エポキシ樹脂 20~70重量部、②分子中に架橋可能な官能基を有する高分子ポリマーおよびその架橋剤 5~30重量部、③化6に示す構造を備えた化合物 10~60重量部、とすることによる。

【化7】

$$R - OH$$

nは、1以上の整数

【選択図】 なし





特願2002-242618

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000006183]

1. 変更年月日 [変更理由] 住 所: 氏 名

1999年 1月12日 住所変更 東京都品川区大崎1丁目11番1号 三井金属鉱業株式会社

This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

BLACK BORDERS	
☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES	-
☐ FADED TEXT OR DRAWING	
BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING	
SKEWED/SLANTED IMAGES	
☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS	
☐ GRAY SCALE DOCUMENTS	
☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT	
☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY	
П отнер.	

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.